

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201709017



# 软锰矿浸出液有机物对锰 电解电流效率的影响

周泽广<sup>1,2</sup>, 明宪权<sup>3</sup>, 卢国贤<sup>3</sup>, 袁爱群<sup>1,2</sup>, 钟磊<sup>1,2</sup>, 郭雨桐<sup>1,2</sup>

(1. 广西民族大学 化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西 南宁 530006;

2. 广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006;

3. 中信大锰矿业有限责任公司, 广西 南宁 530022)

**摘要:** 通过电解小试实验,研究甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸、乌头酸、葡萄糖及蔗糖等有机物对锰电解电流效率(MECE)的影响.结果表明:甲酸、乙酸和柠檬酸等有机酸在一定质量分数范围内均可提高锰电解电流效率,达73%左右,最高可达77.9%,但有机酸质量分数过高,锰电解电流效率反而降低;葡萄糖和蔗糖粘度较高、质量分数过大,会阻碍电解液中离子的迁移,从而导致锰电解电流效率下降.

**关键词:** 软锰矿; 电解锰; 有机酸; 电解电流效率

中图分类号: TF 813

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)05-0701-05

## Effect of Organics in Pyrolusite Leaching Solutions on Manganese Electrolysis Current Efficiency

ZHOU Zeguang<sup>1,2</sup>, MING Xianquan<sup>3</sup>, LU Guoxian<sup>3</sup>,  
YUAN Aiqun<sup>1,2</sup>, ZHONG Lei<sup>1,2</sup>, GUO Yutong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of New Technology of Chemical and Biological Transformation Processes,

Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

3. CITIC Dameng Mining Industries Limited, Nanning 530022, China)

**Abstract:** The effects of organics such as formic acid, acetic acid, citric acid, tartaric acid, aconitic acid, glucose and sucrose on the manganese electrolysis current efficiency (MECE) were studied. The results show that within a certain range of concentration, organic acids such as formic acid, acetic acid and citric acid can improve the MECE to about 73%, and the highest MECE reaches 77.9%. However, when the concentration is too high, the MECE decreases. Moreover, the high viscosity and large mass fraction of glucose and sucrose hinder the ion transportation, which consequently leads to the reduction of current efficiency.

**Keywords:** pyrolusite; electrolytic manganese; organic acids; electrolysis current efficiency

锰是国民经济重要的基础物质和战略资源,随着现代科技发展,锰的应用领域越来越广泛<sup>[1-4]</sup>.我国锰的主要来源是软锰矿,其浸出方法以往多用无机还原剂,但存在酸耗大、耗时长、渣量大等问题<sup>[5]</sup>.有机还原剂(如甲醇、草酸、废糖蜜等)浸出工艺条件温和,操作简便.例如,采用废糖蜜还原软锰矿<sup>[6-7]</sup>,可以较好地解决糖厂废糖蜜的综合回收利用问题.然而,该工艺浸出液中含有的有机酸对电解极板有腐蚀

收稿日期: 2017-09-12

通信作者: 周泽广(1976-),男,高级实验师,博士,主要从事锰系产品开发的研究. E-mail: zegzh@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41461092); 广西高校锰深加工校企科技创新平台项目(GJXQ2013)

作用<sup>[8-9]</sup>,同时,也影响锰电解电流效率(MECE).因此,有必要深入分析废糖蜜浸出液中各种有机物对锰电解电流效率的影响.锰电解的电能耗量与电流效率成反比<sup>[10]</sup>.为了节约能耗,一般要加入合适的添加剂,一方面,抑制氢气的生成;另一方面,促进 $\gamma$ -Mn 转变为稳定的 $\alpha$ -Mn,从而提高电流效率.近年来,添加剂的研究主要集中在二氧化硒、亚硒酸、次磷酸钠、二氧化硫及硫脲等含硫有机物上<sup>[11-18]</sup>,而有机酸添加剂的研究则较为少见.根据已有的研究,废糖蜜按照最优条件与软锰矿反应<sup>[19]</sup>,经高效液相色谱检测<sup>[20-22]</sup>,所得产物中含有甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸、乌头酸等有机酸,以及少量的蔗糖、葡萄糖等<sup>[23]</sup>.本文主要通过电解实验研究甲酸、乙酸、酒石酸、柠檬酸、乌头酸,以及蔗糖和葡萄糖等有机物对锰电解电流效率的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

锰电解实验装置包括稳压电源、电解槽及阴阳极板(阴极为不锈钢板,阳极则为铅锑锡银四元合金)、进液箱、化合桶、抽滤机等;DSS-307 型电导率仪(上海雷磁仪器厂);SNB-1 型数字式粘度计(上海精密仪器仪表有限公司).

由于锰电解电流效率的影响因素较多,为减少原料中杂质对实验结果的无序影响,所用的硫酸锰、硫酸铵、氨水、乙酸、甲酸、柠檬酸、酒石酸、乌头酸、蔗糖、葡萄糖等均为分析纯;实验用水为纯化水.

### 1.2 电解实验

1.2.1 固定的实验条件 1)槽液.  $Mn^{2+}$  初始的质量浓度为  $18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 维护期的质量浓度为  $11\sim13\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $(NH_4)_2SO_4$  质量浓度为  $110\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;相应量有机酸;氨水调节槽液 pH 值为  $7.2\sim7.5$ ;  $SeO_2$  质量浓度为  $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;槽液温度为  $38\text{ }^\circ\text{C}$ . 2)新液(进液).  $Mn^{2+}$  质量浓度为  $37\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;进液速度以保持槽锰在  $11\sim13\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  区间内调节;  $(NH_4)_2SO_4$  质量浓度为  $110\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;相应量有机酸;  $SeO_2$  质量浓度为  $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;pH 值为  $6.4\sim6.7$ ;室温.

1.2.2 电解实验 装板前,称量阴极板的质量.装板后,调节整流箱电流为  $14\text{ A}$ .装板  $30\text{ min}$  后,检查阴极板是否有起壳、爆板及黑板等,若有,则及时取出处理.  $1\text{ h}$  后,电流提高至  $16\text{ A}$ ,测定槽锰质量浓度后,调节进液速度;再过  $1\text{ h}$ ,电流提高至  $18\text{ A}$ .测定槽锰质量浓度,调节进液速度,电解进入维护期.

当电解时间达到  $8\text{ h}$  后,关闭电源,取出阴极板.阴极板经泡钝化液、冲水及干燥等工序后,称量并计算电流效率( $\eta$ ),即

$$\eta = \frac{m_{\theta} - m'_{\theta}}{qI\theta} \times 100\%.$$

式中: $m_{\theta}$  为阴极板的质量; $m'_{\theta}$  为电解一段时间之后阴极板的质量; $q$  为锰的电化学当量,  $q=1.025\text{ g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$ ;  $I$  为电流强度; $\theta$  为电解时间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲酸对锰电解电流效率的影响

甲酸质量分数( $w(\text{甲酸})$ )对锰电解电流效率( $\eta$ )的影响,如图 1 所示.由图 1 可知:锰电解电流效率随甲酸质量分数的增大,先减小后增大,最后再降低的趋势;当甲酸质量分数为  $1\%$  时,电积锰在阴极板表面生成大量密集的瘤状颗粒,使阴极的实际面积增大,电流密度降低,致使锰电解电流效率减小;甲酸继续增加,瘤状颗粒物开始减少,电流密度增大;当甲酸质量分数为  $2\%$  时,锰电解电流效率最高,达到  $74.5\%$ .

甲酸酸性较强,需耗用大量的氨水调节电解液的 pH 值.在  $MnSO_4-(NH_4)_2SO_4-HCOOH$  体系中,存在  $Mn^{2+}$ ,  $Mn(NH_3)^{2+}$ ,  $Mn(NH_3)_2^{2+}$ ,  $HCOO^-$  等离子,甲酸的适当加入,体系粘度在  $19\sim21\text{ mPa}\cdot\text{S}$  之间,变化不大.由于体系中离子浓度的增加,导电离子增

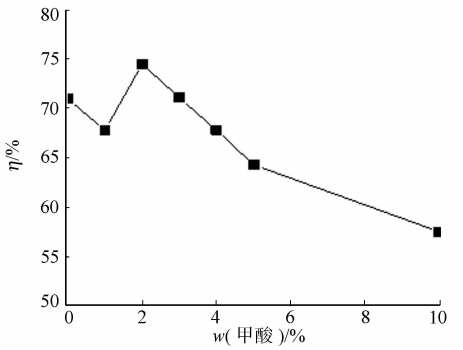


图 1 甲酸对锰电解电流效率的影响  
Fig. 1 Effect of formic acid on manganese electrolysis current efficiency

多, 电解液导电能力增加, 槽压降低. 另外, 氨的加入减少了氢气析出, 有利于锰离子优先放电析出<sup>[13]</sup>, 使锰电解电流效率增大. 随着甲酸的增加, 氨水用量随之增加, 则锰氨络离子  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  和  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  质量浓度增大, 游离  $\text{Mn}^{2+}$  质量浓度降低, 阴极板面气泡增多, 氨的电极脱附困难, 极板表面气膜阻力(电阻、扩散阻力)增大, 使槽压增大, 最终导致锰电解电流效率下降.

### 2.2 乙酸对锰电解电流效率的影响

乙酸质量分数( $w(\text{乙酸})$ )对锰电解电流效率的影响, 如图 2 所示. 由图 2 可知: 随乙酸质量分数的增加, 锰电解电流效率呈现先增大后减小的变化趋势, 但整体变化幅度较为平缓; 当乙酸质量分数为 3% 和 4% 时, 锰电解电流效率最高, 达到 72.3%. 乙酸电离平衡常数比甲酸小, 酸性较甲酸弱, 电解液的电导率在  $65\sim 85\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  之间, 稍低于甲酸体系电解液的电导率. 因此, 电解液中乙酸质量分数增加到一定程度, 才能获得较高的电流; 随着乙酸质量分数的继续增加, 阴极板表面的气膜阻力也随之增大, 使锰电解电流效率下降.

### 2.3 酒石酸对锰电解电流效率的影响

酒石酸质量分数( $w(\text{酒石酸})$ )对锰电解电流效率的影响, 如图 3 所示. 由图 3 可知: 当酒石酸质量分数为 0.8% 时, 锰电解电流效率最高, 达到 77.91%; 继续增加酒石酸用量, 酒石酸络合离子质量浓度随之增大, 导致电解液中游离锰离子和锰氨络合离子质量浓度降低, 锰电解电流效率也随之降低.

酒石酸为二元羧酸, 含有络合能力较强的羧氧配位原子<sup>[15]</sup>, 可与锰离子形成较稳定的可溶性络合物, 调控电解液中游离锰离子、锰氨络合离子及酒石酸络合离子的质量浓度.

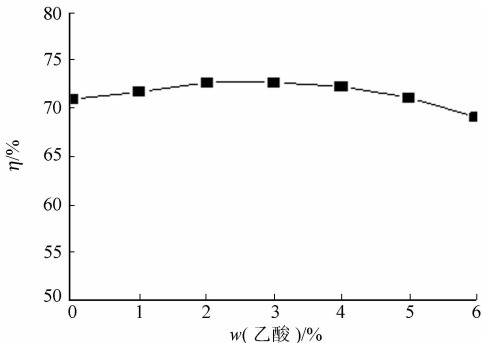


图 2 乙酸对锰电解电流效率的影响  
Fig. 2 Effect of acetic acid on manganese electrolysis current efficiency

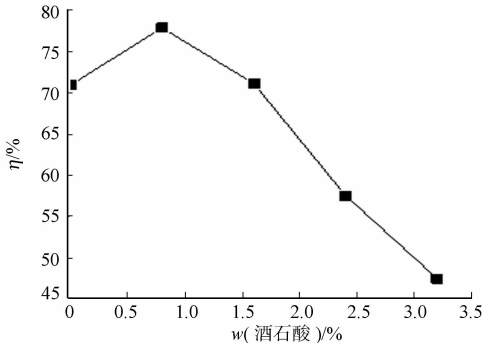


图 3 酒石酸对锰电解电流效率的影响  
Fig. 3 Effect of tartaric acid on manganese electrolysis current efficiency

### 2.4 柠檬酸对锰电解电流效率的影响

柠檬酸质量分数( $w(\text{柠檬酸})$ )对锰电解电流效率的影响, 如图 4 所示. 由图 4 可知: 随着柠檬酸质量分数的增大, 锰电解电流效率呈现先增大后逐渐下降的趋势; 当柠檬酸质量分数为 0.3%~1.2% 时, 锰电解电流效率均比纯净体系的高, 达到 71% 以上; 当柠檬酸质量分数为 0.6%~0.9% 时, 锰电解电流效率最高, 达到 77.9%. 值得注意的是, 加入柠檬酸, 调节电解液 pH 值到 7.2~7.5, 均没有沉淀产生; 而对于酒石酸, pH 值超过 7.2, 电解液会有沉淀产生, 说明柠檬酸与锰络合能力比酒石酸强. 柠檬酸为三元羧酸, 是一种强络合剂, 对电解液中游离锰离子和锰氨络合离子质量浓度也起到调控作用.

### 2.5 乌头酸对锰电解电流效率的影响

乌头酸质量分数( $w(\text{乌头酸})$ )对锰电解电流效率的影响, 如图 5 所示. 由图 5 可知: 当乌头酸质量分数为 0.2%~0.8% 时, 锰电解电流效率均比纯净体系的电流高, 达到 71% 以上; 当乌头酸质量分数为 0.2% 时, 锰电解电流效率最高, 达到 77.9%. 随着电解液中乌头酸质量分数的增大, 过多的小分子吸附在阴极,  $\text{Mn}^{2+}$  在阴极得电子变困难, 从而使锰电解电流效率下降.

乌头酸为不饱和三元羧酸, 由于双键的存在易分解成小分子有机物. 电解液中这些小分子吸附在金属锰表面某些活性高、生长快的晶面上, 从而阻滞这些晶面的生长, 使晶粒不易长大, 金属锰结晶细致, 平整光滑. 同时, 这些小分子吸附在阴极表面, 改变了氢在阴极析出的电极电势, 使其析出困难, 增大锰在阴极析出的竞争力, 从而提高阴极的锰电解电流效率.

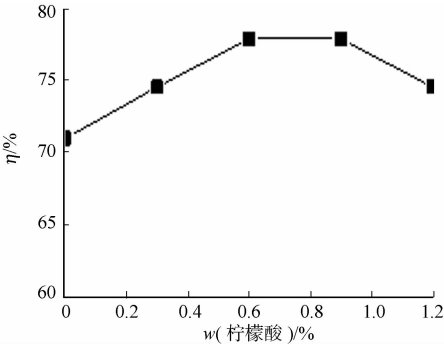


图 4 柠檬酸对锰电解电流效率的影响  
Fig. 4 Effect of citric acid on manganese electrolysis current efficiency

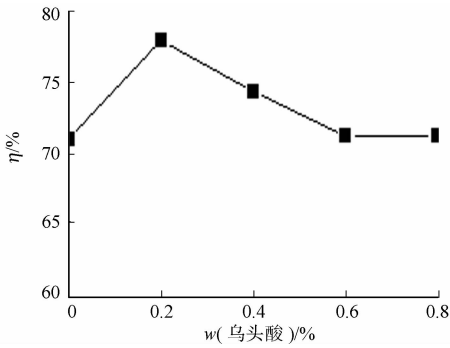


图 5 乌头酸对锰电解电流效率的影响  
Fig. 5 Effect of aconitic acid on manganese electrolysis current efficiency

2.6 葡萄糖对锰电解电流效率的影响

葡萄糖质量分数( $w(\text{葡萄糖})$ )对锰电解电流效率的影响,如图 6 所示.由图 6 可知:当葡萄糖质量分数为 1%~3%时,锰电解电流效率与纯净体系的差不多,保持在 71%左右;当葡萄糖质量分数增加到 4%时,锰电解电流效率开始下降.

葡萄糖具有一定的粘度,一方面,能附着在部分晶核上,致使晶核生成速度小于晶核生长速度,从而造成阴极板表面出现瘤状沉积,阴极的实际面积增大,阴极板电流密度降低,从而使锰电解电流效率减小;另一方面,葡萄糖也阻止了氢离子向阴极扩散,减弱了氢气的析出,进而提高锰电解电流效率,两者正负作用基本相抵,使锰电解电流效率趋于不变.当葡萄糖质量分数升高到一定数值时,电解液粘度进一步增大,电阻增大,锰离子迁移速率下降,使锰电解电流效率有所下降.

2.7 蔗糖对锰电解电流效率的影响

蔗糖质量分数( $w(\text{蔗糖})$ )对锰电解电流效率的影响,如图 7 所示.由图 7 可知:锰电解电流效率随着蔗糖质量分数的增大,呈现先增大后下降的趋势,当蔗糖质量分数为 3%时,锰电解电流效率最高,达到 77.9%.蔗糖同葡萄糖一样具有一定粘度,阴极板上会生成瘤状沉积锰,但蔗糖分子量更大,粘度也更大.在与葡萄糖同等质量分数的情况下,分子数目更少,其与晶核的粘附作用比对氢气析出的抑制作用小,锰电解电流效率相对提高.蔗糖质量分数超过 3%后,电阻增大使锰离子迁移速率下降,从而锰电解电流效率下降.

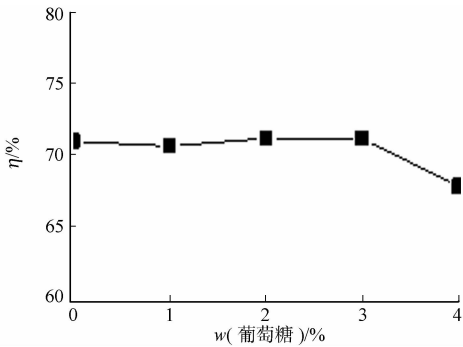


图 6 葡萄糖对锰电解电流效率的影响  
Fig. 6 Effect of glucose on manganese electrolysis current efficiency

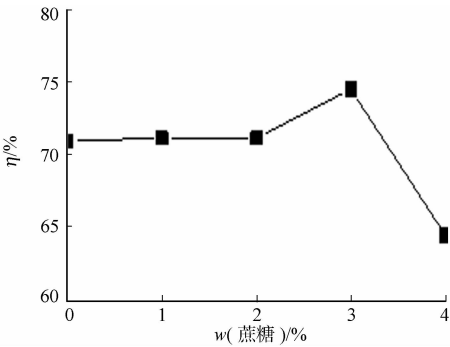


图 7 蔗糖对锰电解电流效率的影响  
Fig. 7 Effect of sucrose on manganese electrolysis current efficiency

3 结束语

针对废糖蜜还原浸出软锰矿工艺生成的产物甲酸、乙酸等有机物,对电解锰电解电流效率的影响进行研究.结果表明:酒石酸、柠檬酸、乌头酸用量少,腐蚀作用小,在一定质量分数范围内,可保持较高的锰电解电流效率,最高锰电解电流效率可达 77.9%,在实际生产中,可作为添加剂使用;甲酸或乙酸可使锰电解电流效率增大到 73%左右,继续增加两者的质量分数会导致锰电解电流效率下降,且阳极板

受到严重腐蚀;葡萄糖和蔗糖质量分数对锰电解电流效率影响不大,上锰效果不佳,易形成瘤状沉积,沉积锰层松散,不够致密.研究结果为废糖蜜还原浸出软锰矿工艺的改善提供了重要的实验依据.

## 参考文献:

- [1] 程辛,许绿丝. 钴、锰改性方法对酚醛炭泡沫除  $\text{SO}_2/\text{NO}$  的影响[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2014,35(5):552-557. DOI:10.11830/ISSN.1000-5013.2014.05.0552.
- [2] 杨萍,满瑞林,赵鹏飞. 电解锰添加剂研究进展[J]. 化学工业与工程技术,2012,33(3):21-25. DOI:10.3969/j.issn.1006-7906.2012.03.007.
- [3] ORTIZ-VITORIANO N,DREWETT NE,GONZALO E,*et al.* High performance manganese-based layered oxide cathodes: Overcoming the challenges of sodium ion batteries[J]. Energy Environ Sci,2017,10(5):1051-1074. DOI:10.1039/C7EE00566K.
- [4] SCHMITZ M,LINDERHOLM C J,LYNGFELT A. Chemical looping combustion of four different solid fuels using a manganese-silicon-titanium oxygen carrier[J]. Int J Greenh Gas Control,2018,70:88-96. DOI:10.1016/j.ijggc.2018.01.014.
- [5] 卢友志,卢国贤,明宪权,等. 有机物还原氧化锰工艺研究进展[J]. 湿法冶金,2015,34(1):1-5. DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2015.01.01.
- [6] LASHEEN T A,EL-HAZEK M N,HELAL A S,*et al.* Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution[J]. Int J Miner Processs,2009,92(3/4):109-114. DOI:10.1016/j.minpro.2009.03.001.
- [7] LASHEEN T A,EL-HAZEK M N,HELAL A S. Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore with molasses in nitric acid solution[J]. Hydrometallurgy,2009,98(3/4):314-317. DOI:10.1016/j.hydromet.2009.05.006.
- [8] 明宪权,卢国贤,陈南雄,等. 电解金属锰铅阳极板在小分子有机酸中的腐蚀性研究[J]. 中国锰业,2014,32(4):36-39. DOI:10.14101/j.cnki.issn.1002-4336.2014.04.009.
- [9] 卢国贤,明宪权,陈南雄,等. 电解锰阴极板材料在不同溶液介质中的腐蚀研究[J]. 广东化工,2014,41(20):42-43,49. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2014.20.020.
- [10] 钟少林,梅光贵,钟竹前. 金属锰电解的电流效率分析[J]. 中国锰业,1991,9(1):56-60.
- [11] 邹婷,陈上,李金龙,等. 电解锰有机添加剂的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(1):12-14. DOI:10.3969/j.issn.1007-7545.2014.01.004.
- [12] 黄志军. 美国电解锰生产工艺中添加剂使用概况[J]. 中国锰业,1990,8(1):41-46.
- [13] 周元敏,梅光贵. 电解金属锰阴、阳极过程的电化学反应及提高电流效率的探讨[J]. 中国锰业,2001,19(1):17-19. DOI:10.3969/j.issn.1002-4336.2001.01.007.
- [14] 罗东岳. 无硒电解锰添加剂的研制及电解生产工艺研究[D]. 武汉:中国地质大学,2006.
- [15] 刘兵. 电解锰复合添加剂的实验研究[D]. 重庆:重庆大学,2009.
- [16] 唐敏. 电解锰复合添加剂的实验研究[D]. 重庆:重庆大学,2010.
- [17] 习苏芸. 电解锰电极过程机理的研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [18] 郑一雄,张其昕. 从  $\text{MnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{SeO}_3$  体系制备电解锰的研究实验室中槽和扩大槽规模[J]. 华侨大学学报(自然科学版),1993,14(3):332-336. DOI:10.11830/ISSN.1000-5013.1993.03.0332.
- [19] 栗海峰,孙英云. 废糖蜜还原浸出低品位软锰矿[J]. 过程工程学报,2007,7(6):1089-1093. DOI:10.3321/j.issn:1009-606x.2007.06.007.
- [20] 黄天志,王世杰,刘秀明,等. 逐级提取-高效液相色谱法快速测定植物组织中8种有机酸[J]. 色谱,2014,32(12):1356-1361. DOI:10.3724/SP.J.1123.2014.09016.
- [21] ZHENG Yanjun,DUAN Yuntao,ZHANG Yanfang,*et al.* Determination of organic acids in red win and must on only one RP-LC-column directly after sample dilution and filtration[J]. Chromatographia,2009,69(11/12):1391-1395. DOI:10.1365/s10337-009-1085-0.
- [22] 丁青芝,古耀光,周艺诗,等. 蜂胶葡萄酒中8种有机酸 RP-HPLC 分析方法的建立[J]. 食品工业,2014,35(12):279-283.
- [23] 陈南雄,廖赞伟. 电解液成分对电解金属锰生产过程的影响[J]. 中国锰业,2008,26(4):5-8. DOI:10.3969/j.issn.1002-4336.2008.04.002.